

FR 2217372

CAS

L4 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2011 ACS on STN

AN 1975:31757 CAPLUS

DN 82:31757

OREF 82:5057a,5060a

TI Low-molecular-weight polyglycidyl ethers

IN El-Ghatta, Hussain

PA Iventa A.-G. fuer Forschung und Patentverwertung

SO Ger. Offen., 22 pp.

CODEN: GWXXBX

DT Patent

LA German

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI DE 2407092	A1	19740905	DE 1974-2407092	19740214
DE 2407092	C3	19790329		
CH 575405	A5	19760514	CH 1973-2319	19730215
FR 2217372	A1	19740906	FR 1974-5063	19740214 <--
JP 49114697	A	19741101	JP 1974-18068	19740214
JP 52013840	B	19770416		
BR 7401083	D0	19741105	BR 1974-1083	19740214
PRAI CH 1973-2319	A	19730215		

AB The step-wise polymn. of bisphenol A (I) with epichlorohydrin (II) in the presence of benzyltrimethylammonium chloride (III) [56-93-9] and NaOH [1310-73-2] gave low-mol. wt. polyglycidyl ethers. Thus, a mixt. of I 228, II 925, and III 1.875 g was kept for 0.5 hr at 85-90.degree., twice-treated with 48 g 50% NaOH soln. and 70-80 g H2O for 20 min at 80-90.degree., org. phase vacuum-distd. at 145-50.degree. and 30 torr to remove excess II, dissolved in 225 ml mixt. of 20% BuOH and 80% xylene, agitated with 244 g 18% NaOH soln. for 1.5 hr at 80-85.degree., org. phase neutralized with 30 ml. 2% NaHSO4 soln., distd. at 140.degree., filtered, vacuum-distd., and kept for 0.5 hr at 160-70.degree. and 30 torr to give 328 g bisphenol A-epichlorohydrin copolymer [25068-38-6] with viscosity (at 25.degree.) 8,600 cP, epoxy no. 0.536, hydrolyzable Cl 0.1%, and color no. 2.

WPI

L8 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2011 THOMSON REUTERS on STN

AN 1974-64931V [197437]

TI Low mol wt polyglycidyl ethers prepn. - by catalytic etherification of polyvalent phenols with epihalohydrins

DC A21

PA (INVE-C) INVENTA FORSCH & PATENT AG

CYC 4

PIA DE 2407092 A 19740905 (197437)* DE
 FR 2217372 A 19741011 (197449) FR <--
 JP 49114697 A 19741101 (197502) JA
 CH 575405 A 19760514 (197625) DE
 JP 52013840 B 19770416 (197719) JA
 DE 2407092 B 19780727 (197831) DE
 PRAI CH 1973-2319 19730215
 AB DE 2407092 A UPAB: 20050414

The polyvalent phenol is .gtoreq.60% catalytically etherified (calc. on the no. of phenolic OH gps.) with 3-8 equiv. epihalohydrin per phenolic OH gp, and the mixture obtained is treated with org. alkali contg. 0.5-0.98 equiv. alkali cpd. per phenolic OH gp and of concn. which is not > than the saturation concn. of the salt produced by this alkali treatment at the temp. of the reaction mixture. In this process (a) the alkali treatment is effected at .gtoreq.50 degrees C, the aqs. phase being separated, the epihalohydrin being distilled from the organic phase and the residue being post. treated with the aq. alkali, or (b) all or some of the epihalohydrin is distilled from the etherification mixture and the residue is treated with the aq alkali at .gtoreq.50 degrees C, the aq. phase being separated and residual epihalohydrin from both the organic phase and from the prior alkali treatment distilled, and the residue being treated as in (a). Loss of epihalodrin is minimal, quality of opoxy resin produced from the polyglycidyl ethers is not reduced and no blockage of the tubes and pipes in the plant by pptd. salt, nor overheating occurs.

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

- 22 Date de dépôt 14 février 1974, à 15 h 59 mn.
41 Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 36 du 6-9-1974.
- 51 Classification internationale (Int. Cl.) C 08 g 30/04; C 08 g 45/00, 51/84.
- 71 Déposant : Société dite : INVENTA AG FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG,
ZURICH, résidant en Suisse.
- 73 Titulaire : *Idem* 71
- 74 Mandataire : Alain Casalonga, 8, avenue Percier, 75008 Paris.
- 54 Procédé pour la préparation de polyglycidyl éthers à bas poids moléculaire.
- 72 Invention de :
- 33 32 31 Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en Suisse le 15 février 1973,
n. 2.319/73 au nom de la demanderesse.*

La présente invention est relative à un procédé amélioré pour la préparation de polyglycidyl éthers à bas poids moléculaire, les polyglycols éthers obtenus par ledit procédé ainsi que leur application au durcissement.

5 On connaît à ce jour différents procédés pour l'éthérification de phénols polyvalents avec de l'épichlorhydrine en présence d'hydroxyde de sodium. Ces procédés consistent à ajouter goutte à goutte une solution alcaline aqueuse à une solution de
10 phénol polyvalent contenant de l'épichlorhydrine en excès à des températures auxquelles l'azéotrope de l'eau avec l'épichlorhydrine en excès est chassé, procédé au cours duquel le sel précipite sous forme de sous-produit gênant qui bouche les canalisations ce qui nécessite lors de sa séparation en vue de la préparation industrielle de résine époxy, un traitement long et coûteux.
15 Une méthode connue pour libérer la résine du sel est l'introduction d'hydrocarbures aromatiques tels que le toluol ou le xylol ou d'hydrocarbures halogénés ou de cétones au mélange résine-sel, procédé au cours duquel la résine, contrairement au sel, se dissout dans le solvant. Le sel peut être séparé à la suite par
20 filtration ou lavage avec de l'eau. Ce procédé de séparation est toutefois également très onéreux.

Différents procédés pour écarter ces difficultés ont été décrits dans la littérature des brevets. Ces procédés consistent à effectuer l'éthérification de phénol polyvalent avec de l'épi-
25 chlorhydrine, en présence d'une lessive aqueuse de soude et en présence soit d'alcools primaires aliphatiques (brevet canadien n° 658.455), soit d'alcools aliphatiques secondaires (brevet des États-Unis d'Amérique n° 2.848.435) ou de cétones aliphatiques ayant au maximum 4 atomes de carbone (brevet britannique
30 n° 849.036). Lors de ces procédés, le sel résultant est dissout dans la phase aqueuse et séparé de la phase organique qui contient la résine ainsi que l'épichlorhydrine en excès sous forme dissoute.

Les inconvénients de cette façon de procéder sont la formation légère de sous-produits par exemple de glycidyl éthers correspondant aux solvants présentant des groupes hydroxyle ainsi
35 que des colorations des résines survenant facilement lors de l'utilisation de cétones aliphatiques comme solvants ; cette coloration étant due au fait que les cétones aliphatiques sont très sensibles à la lessive. L'emploi des solvants nécessite en
40 plus un agrandissement du volume du mélange réactionnel, c'est-à-

dire des réacteurs plus grands et de ce fait une exploitation moindre des paramètres espace et temps. Un autre inconvénient est l'action de tels solvants comme tiers solvants pour l'épichlorhydrine dans l'eau, de sorte que lors de la séparation ultérieure de la phase aqueuse de la phase organique, cela entraîne des pertes considérables en épichlorhydrine et en solvant partant avec la phase aqueuse dans les canalisations, ce qui peut avoir comme inconvénient lors d'un déroulement industriel d'être une source de pollution des eaux.

Suivant deux procédés connus à ce jour, on a abaissé les pertes en épichlorhydrine en procédant tout d'abord à une éthérification catalytique totale ou incomplète des phénols polyvalents avec l'épichlorhydrine. On utilise à cette fin des catalyseurs tels que des composés d'ammonium quaternaires ou des amines tertiaires. La première étape est suivie selon le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.221.032 par un traitement du mélange réactionnel avec une dispersion anhydre d'un alcali dans le xylol ou avec un alcali anhydre sous forme de flocons ou suivant la demande allemande publiée sous le n° 2.028.136 avec une solution aqueuse d'un alcali, procédé au cours duquel pendant le traitement avec l'alcali on chasse l'azéotrope de l'eau du mélange réactionnel. Au cours de ces deux procédés, il est nécessaire de séparer le sel précipité comme cela a été évoqué plus haut par centrifugation ou filtration ou distillation onéreuses et longues. Il se présente par ailleurs, comme cela a été évoqué pour les procédés ci-dessus, des difficultés techniques et d'appareillage lors d'une réalisation industrielle, parce que le sel précipité bouche les canalisations, ce qui entraîne par l'interruption de la production qui en résulte une perte de temps et d'argent.

La présente invention a pour but un procédé pour la préparation de polyglycidyl éthers à bas poids moléculaire de phénols polyvalents, réalisable commercialement et industriellement avec des risques faibles et sans danger de pollution. La présente invention a pour objet un procédé pour la préparation de polyglycidyl éthers à bas poids moléculaire de phénols polyvalents par une éthérification catalytique d'au moins 60 %, calculée par rapport au nombre de groupements OH phénoliques d'un phénol polyvalent, avec 3 à 8 équivalents par groupement OH phénolique, en épichlorhydrine, ledit traitement étant suivi d'un traitement par

alcali du mélange ainsi obtenu. Ce procédé est essentiellement caractérisé par le fait que le traitement alcalin est effectué par une solution alcaline contenant 0,5 à 0,98 équivalent de composé alcalin par groupement hydroxyle phénolique et dont la concentration n'est pas supérieure à la concentration de saturation du sel résultant du traitement alcalin à la température du mélange réactionnel, ce procédé consistant soit (a) à traiter le mélange d'éthérification avec ladite solution alcaline aqueuse à une température d'au moins 50°C, que l'on sépare à la suite la phase aqueuse c'est-à-dire la solution saline et qu'on distille à partir de la phase organique l'épihalohydrine et que l'on traite le résidu avec une solution alcaline aqueuse, soit (b) à distiller à partir du mélange d'éthérification toute l'épihalohydrine ou une partie, en particulier 50 à 90 % en poids et que l'on traite le résidu avec ladite solution alcaline aqueuse à une température d'au moins 50°C, que l'on sépare la phase aqueuse de la phase organique, que l'on distille l'épihalohydrine restante et résultant du traitement alcalin précédent et que l'on traite à nouveau comme en (a) le résidu.

L'expression à "bas poids moléculaire" signifie dans la suite de la description un polyglycidyl éther ayant à 25°C une viscosité de 6500 - 30000 cP, en particulier 7000 - 15000 cP, dans la mesure où le polyglycidyl éther a été préparé sur la base du bisphénol A et d'épichlorhydrine. Le sel résultant du traitement alcalin est un halogénure alcalin résultant de l'alcali et de l'épihalohydrine. On obtient en raison de l'utilisation comme épihalohydrine pour des raisons commerciales et techniques, pratiquement de façon exclusive de l'épichlorhydrine et comme alcalin, l'alcali NaOH, pratiquement toujours du chlorure de sodium. Il est nécessaire suivant l'invention d'établir la concentration de l'alcali de façon à obtenir à la température de réaction respective une solution à peu près saturée en sel, en particulier en NaCl. Une telle solution saline est facilement séparée de la phase organique après le déroulement de la réaction.

Le mélange réactionnel contient après l'éthérification catalytique, soit lors d'une éthérification totale, de l'épichlorhydrine, 1,3-dichloropropanol-2, de la chlorhydrine du phénol polyvalent et du glycéther du phénol polyvalent, soit lors d'une éthérification incomplète en plus du phénol polyvalent sous forme libre. Le 1,3-dichloropropanol-2 résulte de l'éthérification catalytique du phénol polyvalent avec de l'épichlorhydrine à la suite

de réaction d'équilibre de l'épichlorhydrine en excès et de la chlorhydrine du phénol polyvalent (cette réaction est décrite dans l'article de W. Bradley, J. Firrest et O. Stephenson, J. of Org. Chem. Soc. 1589-1598 (1951)).

5 Le traitement par la lessive est suivant les variantes a et b effectué à une température du mélange se situant sous la température de reflux, en particulier entre 70 et 90°C. Le sel résultant du traitement par la lessive est dissout dans la phase aqueuse et séparé de la phase organique.

10 Ce traitement est suivi par la distillation de l'épichlorhydrine à partir de la phase organique ainsi que de l'épichlorhydrine résultant de la réaction lors du traitement par la lessive du 1,3-dichloropropanol-2. Le résidu contenant la résine est soumis à un second traitement par la lessive, dans le but de
15 saponifier largement la quantité restante du chlore saponifiable.

 D'après les indications de la littérature, la présence de l'eau lors de la réaction de phénol polyvalent et d'épichlorhydrine avec des alcalins serait très gênante et aurait comme inconvénient la formation de sous-produits non désirés à haut
20 poids moléculaire, ainsi que de composés à bas poids moléculaire. D'autre part, on a trouvé comme particulièrement gênantes les difficultés résultant de la séparation de la phase organique de la phase aqueuse, en raison du fait que la séparation est très longue et souvent irréalisable. Il résulte de ces publications
25 que lors de tels traitements, les pertes en épichlorhydrine sont très grandes.

 La demanderesse a trouvé de façon surprenante, contrairement à cette opinion, que la présence de l'eau lors du traitement par la lessive après une éthérification catalytique complète ou in-
30 complète (il est nécessaire suivant l'invention d'avoir au moins 60 % de groupes hydroxyle phénoliques éthérifiés) de phénol polyvalent avec de l'épichlorhydrine n'entraînait en aucune façon une détérioration de la qualité des résines époxy obtenues. En effet, suivant le procédé objet de l'invention, la séparation des phases
35 se déroule sans rencontrer les difficultés évoquées et les pertes en épichlorhydrine sont par ailleurs minimales, par exemple 4 g d'épichlorhydrine pour 1 mole de bisphénol A introduit. De même, on n'a pas rencontré les difficultés lors de la préparation de la résine, qui auraient pu résulter du sel précipité, telles que
40 l'obstruction des canalisations, le surchauffage ou la formation

de croûtes de sel. Les résultats sont principalement obtenus lorsqu'on met en oeuvre l'un des modes de réalisation préféré décrit plus loin.

Les phénols polyvalents utilisables suivant l'invention, sont des phénols à un ou plusieurs noyaux comportant deux ou plus de deux groupements hydroxyle phénoliques tels que l'hydroquinone, la résorcine, le bis-(4-hydroxyphényl)-diméthylméthane (bisphénol A), le bis-(4-hydroxyphényl)-méthane (bisphénol F), la dihydroxydiphénylsulfone et des résines Novolaque à plusieurs noyaux (des résines non durcissables phénol-formaldéhyde). On utilise également des phénols polyvalents substitués par des groupements alkyle ou des halogènes tels que des condensats de crésol avec des aldéhydes tels que le formaldéhyde des bisphénols halogénés comme le tétrabrome bisphénol A.

On utilise de préférence le bisphénol A ou éventuellement encore le bisphénol F.

Les catalyseurs convenant, pour le procédé suivant l'invention, pour l'éthérification de phénols polyvalents avec de l'épichlorhydrine sont des phosphines tertiaires telles que des composés de phosphonium quaternaires comme la triphénylphosphine, la tributylphosphine ou des chlorures de tétraphénylphosphonium ; des sulfides organiques tels que des composés sulfonium comme le dibutylsulfide, le diisopropylsulfide ou des iodures de triméthylsulfonium ; des composés de la bétaine ; ainsi que des amines tertiaires comme la triéthylamine ou la N,N'-dinéthylaniline. Les catalyseurs utilisés de façon préférentielle sont des composés d'ammonium quaternaires tels que le chlorure de tétraméthylammonium, le chlorure de tétraéthylammonium et le bromure de tétraméthylammonium, parmi lesquels on préfère les chlorures d'ammonium quaternaires et en particulier le chlorure de benzyltriméthylammonium et le chlorure de benzyltriéthylammonium pour des raisons d'économie.

La concentration du catalyseur est très faible de préférence comprise entre 0,004 et 0,025 mole, en particulier 0,005 et 0,01 mole par groupement hydroxyle phénolique.

En raison du fait que le procédé suivant l'invention est prévu pour la préparation de polyglycidyléther à bas poids moléculaire, on a choisi des proportions molaires d'épichlorhydrine par groupement hydroxyle phénolique comprise entre 3 et 8, de préférence entre 5 et 6.

On peut utiliser naturellement des quantités plus importantes d'épichlorhydrine, mais dans ce cas là, l'exploitation des paramètres espace - temps sera plus faible et l'opération sera moins rentable économiquement. En choisissant des excédents plus faibles en épichlorhydrine, on constate une augmentation de polyglycidyléther à haut poids moléculaire dans la résine (viscosité supérieure 30000 cF) ce qui n'est pas le but de la présente invention.

La durée de réaction des groupements hydroxyle phénoliques d'épichlorhydrine en présence d'un catalyseur dépend de la quantité du catalyseur, de la température de réaction ainsi que du catalyseur lui-même.

Afin de montrer la dépendance de la durée d'éthérification de la température d'éthérification, on a rassemblé dans le tableau I les durées de réaction pour l'éthérification complète de bisphénol A avec de l'épichlorhydrine (1:10 molaire) avec du chlorure de benzyltriméthylammonium comme catalyseur.

Lors d'une éthérification catalytique incomplète des groupements hydroxyle phénoliques, on choisit de préférence des quantités en catalyseur plus faibles, ainsi que des temps de réaction plus courts. Pour la réalisation du procédé suivant l'invention, il est nécessaire, suivant la définition, qu'au moins 60 %, de préférence au moins 85 %, des groupements hydroxyle phénoliques soient éthérifiés.

TABEAU 1

Catalyseur : chlorure de benzyltriméthylammonium		
Quantité de catalyseur mol. cat./ 1 mole de Bisphénol A	température de réaction (°C)	temps de réaction h
0,05	120°C	1
0,02	120°C	2,5
0,01	120°C	3,5
0,05	40°C	24

Suivant la variante (b), on effectue le traitement alcalin suivant l'invention à la suite de l'éthérification catalytique après une distillation complète ou incomplète de l'épichlorhydrine.

- La distillation de l'épichlorhydrine s'effectue bien de ce fait, parce que la différence entre les points d'ébullition de l'épichlorhydrine et du 1,3-dichloropropanol-2 est grand (épichlorhydrine : point de fusion 119°C ; 1,3-dichloropropanol-2 : point de fusion 174°C. En utilisant une colonne de distillation, l'épichlorhydrine distillée ne contient plus de 1,3-dichloropropanol-2 pour une perte dans une telle colonne de 2,5 % en poids de 1,3-dichloropropanol-2 uniquement. La quantité moindre de composé alcalin utilisée pour la déhydrochloration, ce composé étant de préférence de la lessive de soude, est comprise suivant l'invention entre 0,5 et 0,98, en particulier entre 0,6 et 0,8 équivalent de composé alcalin par équivalent de phénol polyvalent. La concentration de la solution aqueuse alcaline est comprise entre 16 - 25 % en poids de préférence entre 20 et 23 % en poids, lorsque le sel résultant est NaCl. En utilisant des solutions plus concentrées, le sel résultant précipiterait ce qui n'est pas le but de la présente invention, et l'utilisation de solutions plus diluées rendrait la séparation de la phase aqueuse à partir de la phase organique plus difficile.
- 20 Selon un mode de réalisation préféré du procédé suivant l'invention, on obtient la concentration spécifique de la lessive, en effectuant tout d'abord un mélange avec une quantité déterminée d'eau et suivi d'une réaction de ce mélange avec une solution aqueuse alcaline à 40 - 60 % de préférence 50 à 48 % de sorte
- 25 qu'il en résulte une concentration de la lessive comprise entre 16 et 25 % en poids de préférence entre 20 et 23 % en poids. Il résulte de ce mode de réalisation particulier que la séparation de la phase aqueuse et de la phase organique est facilitée, ce qui est absolument inattendu.
- 30 La demanderesse a trouvé par ailleurs que, en vue d'obtenir une résine finale de bonne qualité, il est préférable de diviser la solution alcaline en plusieurs portions, de préférence 2, 3 portions. Dans ce mode de réalisation, on sépare les fractions de lessive après chaque traitement avant d'ajouter une autre portion.
- 35 Ce mode de réalisation est également nouveau et a un résultat surprenant. Ce mode de réalisation est valable pour les variantes (a) et (b). Après le premier traitement alcalin, on sépare suivant la variante (a) et (b) la phase aqueuse (phase inférieure) et on distille l'épichlorhydrine, on utilise à cette fin les techniques
- 40 de distillation usuelles, telles que distillation sous vide, un éva-

porateur sous vide à couche mince et la distillation dénommée éclair.

5 Suivant les variantes (a) ou (b), on traite le polyglycidyl-
éther du phénol polyvalent restant et une fois de plus, suivant
l'invention, par la solution alcaline aqueuse (2ème traitement
alcalin). La quantité d'alcali utilisée dans ce but est choisie
de telle façon que la somme totale avec l'alcali utilisé lors du
premier traitement alcalin soit d'au moins 1,3 de préférence 1,15
mole d'alcali par groupement OH phénolique.

10 La concentration de la lessive aqueuse est au maximum lors
du second traitement alcalin de 23 % en poids et au minimum 10 %
en poids. Cette concentration finale peut aussi être atteinte en
mélangeant tout d'abord le résidu avec de l'eau suivi de la réac-
tion du mélange avec une lessive concentrée de préférence 48-50 %
15 en poids de lessive alcaline aqueuse, de sorte que la concentra-
tion finale après l'addition de la lessive soit comprise de
préférence entre 23 - 10 % en poids, ce qui facilite également
la séparation des phases.

20 Ce traitement supplémentaire à la lessive peut s'effectuer
comme usuellement en présence d'hydrocarbures aromatiques tels que
le xylol ou le toluol ou des alcools aliphatiques tels que le
n-butanol ou des mélanges de xylol ou toluol et de n-butanol. La
demanderesse a découvert, de façon surprenante, une réalisa-
tion préférentielle du traitement supplémentaire à la lessive,
25 en traitant tout d'abord le résidu de résine avec une solution
de lessive aqueuse pendant 25mn à 2 heures, à une température
comprise entre 50 et 90°C, de préférence entre 70 et 90°C, suivi
d'une réaction avec un solvant non miscible à l'eau mais dissol-
vant la résine époxy. Un tel solvant peut être le xylol, le toluol,
30 le n-butanol, la méthyléthylcétone ou des mélanges de xylol et de
toluol avec du n-butanol ou la méthyléthylcétone de façon à
obtenir une séparation de phase entre la phase aqueuse et la phase
organique. Après la séparation de la phase aqueuse (phase infé-
rieure) la phase organique est neutralisée dans l'eau avec un
35 composé acide tel que de l'acide sulfurique dilué ou de l'acide
phosphorique ou une solution aqueuse de NaHSO_4 , NaH_2PO_4 ou KH_2PO_4 .

40 La phase organique est lavée avec de l'eau. Après distilla-
tion de la plus grande partie du solvant, sous pression normale,
on obtient par filtration la résine, la résine ainsi obtenue étant
maintenue, pour la débarrasser des parties volatiles, pendant une

demi-heure à une heure à une température de 160 - 170°C sous une pression de 30 Torr.

La résine époxy obtenue suivant l'invention peut être utilisée avec les durcisseurs usuels à base de résine époxy telle que des amines, des aminoamides ou des anhydrides d'acides carboxyliques pour la préparation des duroplast.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif pour celle-ci.

EXEMPLE 1 - (variante a)

10 1ère étape - réaction avec l'épichlorhydrine.

On prépare un mélange A ayant la composition suivante :

228 g Bisphénol A (1 mole)

925 g épichlorhydrine (10 moles)

1,875 g chlorure de benzyltriméthylammonium (BTAC)
(0,01 mole).

15 Le mélange est maintenu pendant 1/2 heure à une température de 85 - 90°C.

2ème étape - Première alcalinisation.

20 On ajoute au mélange réactionnel (A) 80 g d'eau, on agite fortement le mélange qu'on traite avec 48 g d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 50 % (0,6 mole), pendant 10 minutes de goutte à goutte et 20 minutes de temps de réaction et à une température de réaction comprise entre 80 et 90°C et on sépare la phase aqueuse.

25 On fait réagir la phase organique avec 70 g d'eau, le mélange est agité fortement, on traite avec 48 g d'une solution aqueuse de NaOH à 50 % (0,6 mole) pendant 10 minutes de goutte à goutte et 20 minutes de temps de réaction, la température de réaction étant comprise entre 80 et 90°C et l'on sépare la phase aqueuse.

30 L'épichlorhydrine restante est tout d'abord distillée sous pression normale à une température de la phase pâteuse comprise entre 140 et 145°C puis sous vide jusqu'à 145 - 150°C sous 30 Torr.

35 L'épichlorhydrine résultante pèse 736,0 g ce qui permet de déduire une perte d'épichlorhydrine de 4 g par mole de Bisphénol A.

3ème étape - Deuxième alcalinisation - alcalinisation du résidu.

40 Le résidu de résine époxyde est dissous dans 225 ml d'un mélange de 20 parties en poids de n-butanol et de 80 parties en

poids de xylol. La solution est agitée fortement avec 244 g d'une solution aqueuse de NaOH à 18 % pendant 1 h 1/2 à une température comprise entre 80 et 85°C et on sépare à la suite la solution aqueuse.

- 5 La phase organique est neutralisée avec 30 ml d'une solution de NaHSO_4 à 2 %, les solvants sont par la suite distillés sous pression normale jusqu'à 140°C, séparés par filtration du sel restant et séparation des solvants restants par distillation sous vide. La résine est libérée à la suite des parties volatiles
- 10 en étant maintenues pendant une demi-heure à une température de 160 - 170°C et sous une pression de 30 Torr.

Rendement en résine époxy : 328 g

Propriétés de la résine époxy :

Viscosité à 25°C

8600 cP

- 15 Nombre de groupements époxy :

0,536 Equivalent/
100 g de
résine

Chlore hydrolysable :

0,1 %

Nombre de coloration d'après Gardner :

2

20 EXEMPLE 2 - (variante a)

Ces étapes sont identiques à l'exemple 1.

1ère étape

On prépare le mélange A contenant :

- | | |
|---------|--|
| 228 g | Bisphénol A (1 mole) |
| 925 g | épichlorhydrine (10 moles) |
| 1,875 g | chlorure de benzyltriméthylammonium (BTAC) |
| | (0,01 mole) |
- 25

Le mélange est maintenu pendant 1/2 heure à une température comprise entre 85 - 90°C.

30 2ème étape

- On additionne au mélange réactionnel A, 50 g d'eau, le mélange est fortement agité et traité avec 32 g d'une solution de NaOH à 50 % (0,4 mole), la durée du goutte à goutte est de 10 minutes et la durée de réaction de 20 minutes, la température de
- 35 réaction est comprise entre 80 et 90°C, le tout est ensuite suivi de la séparation de la phase aqueuse.

- La phase organique est encore traitée deux fois, avec chaque fois 50 g de H_2O et 32 g d'une solution de NaOH à 50 % comme cela est indiqué plus haut. L'épichlorhydrine est séparée
- 40 par distillation comme dans l'exemple 1. On constate une perte d'épichlorhydrine de 5 g par mole de Bisphénol A.

La 3ème étape est effectuée comme dans l'exemple 1.

Rendement en résine époxy : 322 g

Nombre de groupements époxy : 0,536 Equivalent/100 g de résine

Chlore hydrolysable : 0,07 %

Gardner : 2

EXEMPLE 3 - (variante a) - Les étapes sont identiques à celles de l'exemple 1.

15 On prépare le mélange A suivant :

912 g bisphénol A

7,5 g chlorure de benzyltriméthylammonium (BTAC)
(0,04 mole).

20 Le mélange est maintenu pendant 1/2 heure à une température comprise entre 116 - 120°C.

On fait réagir prudemment le mélange réactionnel avec

570 g H_2O , la température du mélange étant environ $80^\circ C - 75^\circ C$.

25 Le mélange est traité avec 384 g d'une solution de NaOH à 50 %
(quantité insuffisante à 60 %) pendant 10 minutes de goutte à
goutte et 30 minutes d'agitation. La température de réaction est
d'environ 80°C. La lessive est séparée, et l'épichlorhydrine
séparée par distillation sous pression normale (à température
30 comprise entre 140 - 145°C).

L'épichlorhydrine restante est distillée sous vide jusqu'à une température de 150°C sous une pression de 30 Torr.

L'épichlorhydrine résultante a un poids de 2944 g et les pertes en épichlorhydrine sont de 16 g, ce qui correspond à

35 4 g/mole de bisphénol A.

La résine est traitée pendant 1 h 1/2 à 75°C avec 1100 g

d'une solution aqueuse de NaOH à 16 %. On additionne au mélange 960 g de xylol et on sépare la lessive. La phase organique est

40 neutralisée avec 150 ml d'une solution aqueuse de NaHSO_4 à 2 % et

suivie d'une séparation par distillation comme dans l'exemple 1 du solvant.

On obtient les résultats suivants :

	Rendement en résine époxyde :	1290 g
5	Nombre de groupements époxyde :	0,53 Equivalent/100 g de résine
	Viscosité à environ 25°C :	12000 cP
	Chlore hydrolysable :	0,06 %
	Nombre de coloration d'après	
10	Gardner :	2

EXEMPLE 4 (variante b)

1ère étape - Réaction avec l'épichlorhydrine et séparation par distillation de l'épichlorhydrine.

On prépare le mélange suivant :

15	228 g	bisphénol A (1 mole)
	925 g	épichlorhydrine (10 moles)
	1,86 g	chlorure de benzyltriméthylammonium (BTAC) (0,01 mole).

On maintient le mélange pendant 3 h 1/2 à une température de 120 - 125°C sous reflux. On sépare par distillation 573 g d'épichlorhydrine (6,2 moles) sous une pression de 150 Torr à une température de 100°C de la phase pâteuse. On n'utilise pas de colonne de distillation lors de la distillation. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse de l'épichlorhydrine distillée donne le résultat suivant :

	Epichlorhydrine	: 98,8 % en poids
	1,3-dichloropropanol:	1,2 % en poids

2ème étape - 1ère alcalinisation.

Le résidu comprend la dichlorhydrine du bisphénol A, du 1,3-dichloropropanol-2 et de l'épichlorhydrine. Ce résidu est traité avec une lessive ayant la composition indiquée ci-après, à une température de 55°C pendant 40 minutes (20 minutes de goutte à goutte plus 20 minutes d'agitation).

Composition de la lessive :

35	350 g d'une solution de NaOH à 22 %, c'est-à-dire contenant 77 g de NaOH équivalent à 1,925 mole, ce qui correspond à 96,5 % de la lessive stoechiométrique nécessaire.
----	---

La phase aqueuse (phase inférieure) est séparée et l'épichlorhydrine est distillée tout d'abord sous pression normale et ensuite sous une pression de 10 torr jusqu'à une température de 140°C.

On obtient les résultats suivants :

Epichlorhydrine séparée par distillation : 145 g, l'analyse par chromatographie en phase gazeuse donnant 100 %

5 Pertes en épichlorhydrine : 22 g par mole de bisphénol A.

3ème étape - 2ème alcalinisation.

10 Le résidu de résine est dissous dans un mélange de 300 g contenant 10 parties en poids de n-butanol et 90 parties en poids de xylol. La solution est traitée avec 100 g d'une solution de NaOH à 15 % (0,375 mole) pendant 1/2 heure à une température comprise entre 65 et 70°C. La lessive est séparée à la suite et neutralisée pendant 10 minutes à une température de 80 - 85°C

15 avec 150 ml d'une solution aqueuse de KH_2PO_4 à 5 % et la phase aqueuse est séparée. La phase organique est distillée jusqu'à 140°C sous pression normale, séparée par filtration du sel restant et les solvants restants sont séparés à la suite par distillation sous vide. La résine époxy est ensuite libérée des parties volatiles en la maintenant pendant 1/2 heure à une température comprise entre 160 - 170°C sous une pression de 30 Torr. On obtient les résultats suivants :

Rendement en résine époxy : 328 g

Nombre de groupements époxy dans la résine époxy : 0,543 Equivalent/100 g de résine

25 Viscosité à 25°C : 8200 cP

Chlore hydrolysable : 0,11 %

Parties volatiles : 0,3 %

Nombre de coloration selon Gardner : 2

30 EXEMPLE 5 - (variante b)

Les étapes sont les mêmes que dans l'exemple 4.

1ère étape

On prépare le mélange A suivant :

35 228 g bisphénol A (1 mole)

925 g épichlorhydrine (10 moles)

9,3 g chlorure de benzyltriméthylammonium (0,05 mole).

Le mélange A est maintenu pendant 30 heures à 50°C. On sépare par distillation sur colonne de distillation 6,5 moles d'épichlorhydrine (600 g épichlorhydrine, l'analyse par chromatographie en phase gazeuse donnant 100 %) sous une pression de 150

40

Torré à une température de la phase pâteuse de 100°C. Il ne reste comme résidu que de la dichlorhydrine du bisphénol A et le 1,3-dichloropropanol-2.

2ème étape

5 La seconde étape se déroule de la même façon que dans l'exemple 4, il en résulte :
 Epichlorhydrine distillée : 122 g (l'analyse par chromatographie en phase gazeuse donnant 100 %)

10 Perte en épichlorhydrine : 18 g

3ème étape

15 Le résidu de résine est traité avec 100 g d'une solution de NaOH à 15 % (0,375 mole) pendant 1/2 heure à une température comprise entre 65 et 70°C. On ajoute après le traitement à la lessive, 300 g d'un mélange de 10 parties en poids de n-butanol et 90 parties en poids de xylol. La phase aqueuse est séparée à la suite et la phase organique est neutralisée avec 150 ml d'une solution aqueuse de KH_2PO_4 à 5 % et la phase aqueuse est séparée. La phase organique est distillée jusqu'à une température de 140°C
 20 sous pression normale puis séparée par filtration du sel restant et le solvant restant est à la suite distillé sous vide. La résine époxy est libérée à la suite des parties volatiles en la maintenant pendant 1/2 heure à une température comprise entre 160 et 170°C sous une pression de 30 Torr. On obtient les résultats
 25 suivants :

Rendement en résine époxy : 330 g
 Nombre de groupements époxy : 0,559 Equivalent/100 g de résine
 Viscosité à 25°C : 7060 cP
 Chlore hydrolysable : 0,03 %

30 Nombre de coloration selon Gardner : 2

EXEMPLE 6 - (variante b) - Les étapes sont identiques à celles de l'exemple 4.

1ère étape

35 Cette étape est conduite de la même façon que dans l'exemple 4. On utilise comme catalyseur du chlorure de tétraméthylammonium (0,01 mole par mole de bisphénol A).

2ème étape

40 Le résidu de dichlorhydrine du bisphénol A, du 1,3-dichloropropanol-2 et d'épichlorhydrine est mélangé avec 30 g d'eau et traité avec une lessive ayant la composition suivante à une tempé-

rature de 65°C pendant 40 minutes (20 minutes de goutte à goutte puis 20 minutes d'agitation).

Composition de la lessive :

5 327 g d'une solution aqueuse de NaOH à 22 % contenant 72 g de NaOH qui sont équivalents à 1,8 mole, ce qui correspond à 90 % de la lessive nécessaire stoechiométrique.

10 La phase aqueuse (phase inférieure) est séparée et l'épichlorhydrine est séparée par distillation, tout d'abord sous pression normale et ensuite sous une pression de 10 Torr jusqu'à une température de 140°C.

La perte en épichlorhydrine est de 14 g par mole de bisphénol A.

3ème étape

15 Le résidu résineux est traité avec 100 g d'une solution aqueuse de NaOH à 20 % (0,5 mole) pendant 1/2 heure à une température de 55 - 65°C. On ajoute après le traitement à la lessive 300 g de n-butanol. La phase aqueuse est séparée, la phase organique est neutralisée avec 50 g d'une solution aqueuse de KH_2PO_4 à 5 % suivi d'une séparation de la phase aqueuse. La phase organique est ensuite traitée comme dans l'exemple 4, on obtient les résultats suivants :

Rendement en résine époxy :	330 g
Nombre de groupements époxy :	0,532 Equivalent/100 g de résine
25 Viscosité à 25°C :	8200 cP
Chlore hydrolysable :	0,27 %
Nombre de coloration selon Gardner :	2

- REVENDEICATIONS -

1.- Procédé de préparation de polyglycidyléther de phénol polyvalent à bas poids moléculaire par une éthérification catalytique d'au moins 60 % par rapport aux groupements hydroxyle phénoliques d'un phénol polyvalent avec 3 à 8 équivalents par groupement OH phénolique d'épihalohydrine et suivi d'un traitement alcalin du mélange ainsi obtenu, le procédé étant caractérisé par le fait que le traitement alcalin s'effectue avec une solution aqueuse alcaline contenant 0,5 à 0,98 équivalent de composé alcalin par groupement hydroxyle phénolique et ayant une concentration inférieure à la concentration de saturation du sel résultant lors du traitement alcalin à la température respective du traitement du mélange réactionnel.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le mélange d'éthérification est traité avec une solution alcaline à une température d'au moins 50°C, que l'on sépare la phase aqueuse, que l'on distille l'épihalohydrine à partir de la phase organique et que l'on traite le résidu avec une solution aqueuse alcaline.

3.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on sépare par distillation l'épihalohydrine complètement ou en partie du mélange d'éthérification et que l'on traite le résidu avec ladite solution alcaline aqueuse à une température d'au moins 50°C, que l'on sépare la phase aqueuse, que l'on sépare par distillation de la phase organique, l'épihalohydrine restante et obtenue au cours du traitement alcalin et que l'on traite le résidu résultant par une solution alcaline aqueuse conformément à la revendication 2.

4.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on additionne de l'eau au mélange d'éthérification à la suite de l'éthérification catalytique, que l'on traite à la suite le mélange avec une solution aqueuse de NaOH à 48 - 50 %, de sorte que la concentration finale de la phase aqueuse soit comprise entre 16 - 25 % en poids.

5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'on divise la solution alcaline aqueuse en plusieurs portions après l'éthérification catalytique, que l'on traite le mélange réactionnel avec respectivement une portion, en séparant à chaque fois la phase aqueuse, avant de rajouter la portion suivante de lessive.

- 5 6.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé par le fait que l'on réalise tout d'abord le traitement alcalin de la résine sans solvant, que l'on fait réagir le mélange réactionnel après le traitement avec la solution aqueuse alcaline, avec un solvant ou un mélange de solvants, qui dissout la résine et qui n'est pas miscible avec l'eau.
- 7.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'on utilise comme phénol polyvalent le bisphénol A.
- 10 8.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'on utilise comme phénol polyvalent de la novolaque.
- 9.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que l'on utilise comme catalyseur pour 15 l'éthérification catalytique des composés d'ammonium quaternaire.
- 10.- Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que l'on utilise comme catalyseur du chlorure de benzyltriméthylammonium.
- 20 11.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que l'on éthérifie lors de l'éthérification catalytique au moins 85 % des groupements hydroxyle phénoliques.
- 25 12.- Polyglycidyl éthers caractérisés par le fait qu'ils sont obtenus par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.
- 13.- Composition caractérisée par le fait qu'elle contient des polyglycidyl éthers selon la revendication 12 en combinaison avec des durcisseurs.